

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196314

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 37/00

A 0 1 N 25/08

A 6 1 K 47/02

B 0 1 D 53/02

B

Z

B 0 1 D 53/ 36

Z A B C

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平5-354013

(22) 出願日

平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 390008442

丸尾カルシウム株式会社

兵庫県明石市魚住町西岡1455番地

(72) 発明者 花崎 実

兵庫県加古川市加古川町稲屋210-9

(72) 発明者 柴田 祥志

兵庫県明石市魚住町西岡1692 101号

(72) 発明者 橋本 佳代子

兵庫県明石市魚住町清水747

(72) 発明者 源吉 嗣郎

兵庫県明石市大久保町山手台1丁目126

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 チューブ状合成無機微粒子

(57) 【要約】

【構成】 針状及び／又は柱状の形状であり、内部に中空状空間が存在し、且つ、下記の式 (a) ~ (e) の物性を満足する、チューブ状合成無機微粒子。

(a) $0.1 \leq DS1 \leq 1000 (\mu m)$ 、(b) $0.05 \leq DS2 \leq 100 (\mu m)$ 、(c) $0.02 \leq DS3 \leq 95 (\mu m)$ 、(d) $DS1/DS2 \geq 2$ 、(e) $0.05 \leq DS3/DS2 \leq 0.95$

DS1は電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の長径の、DS2は同外径 (短径) の、DS3は同内径の平均粒子径 (μm)、DS1/DS2は該微粒子の長径と短径のアスペクト比、DS3/DS2は同微粒子の内径と外径の割合を表す値。

【効果】 触媒等の担体、吸着剤や徐放体、プラスチック等への充填剤、繊維等のブロッキング防止剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 針状及び／又は柱状の形状であり、内部に中空状空間が存在し、且つ、下記の式(a)～(e)の物性を満足する、チューブ状合成無機微粒子。

- (a) $0.1 \leq DS1 \leq 1000 (\mu m)$
- (b) $0.05 \leq DS2 \leq 100 (\mu m)$
- (c) $0.02 \leq DS3 \leq 95 (\mu m)$
- (d) $DS1/DS2 \geq 2$
- (e) $0.05 \leq DS3/DS2 \leq 0.95$

但し、

DS1：電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の長径の平均粒子径(μm)。

DS2：電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の外径(短径)の平均粒子径(μm)。

DS3：電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の内径の平均粒子径(μm)。

DS1/DS2：チューブ状合成無機微粒子の長径と短径のアスペクト比を表す値。

DS3/DS2：チューブ状合成無機微粒子の内径と外径の割合を表す値。

【請求項2】 更に表面に微細な突起及び／又は細孔を有し、且つ、下記の式(f)の物性をあわせて満足する、請求項1記載のチューブ状合成無機微粒子。

- (f) $V1 \leq V2$

V1、V2は水銀圧入法により測定した細孔分布により求めたものである。

V1：直径0.02 μm 未満の細孔容積(%)

V2：直径0.02 μm 以上の細孔容積(%)

【請求項3】 合成無機微粒子が磷酸塩、フッ化塩、珪酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ペロブスカイト塩(MTiO₃、M=2価の金属)、シュウ酸塩及び水酸化物であるアルカリ土類金属塩、磷酸塩、珪酸塩及び水酸化物であるアルミニウム塩、珪酸及び珪酸水和物からなる群から選ばれる少なくとも1種で主として構成される請求項1又は2記載のチューブ状合成無機微粒子。

【請求項4】 アルカリ土類金属がカルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム及びベリリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項3記載のチューブ状合成無機微粒子。

【請求項5】 ヒドロキシアパタイト及び／又はフルオロアパタイトで主として構成される請求項1又は2記載のチューブ状合成無機微粒子。

【請求項6】 更に下記の式(g)を満足する請求項1～5記載のチューブ状合成無機微粒子。

- (g) $DS1/DS2 \geq 3$

【請求項7】 更に下記の式(h)を満足する請求項1～5記載のチューブ状合成無機微粒子。

- (h) $DS1/DS2 \geq 5$

【請求項8】 更に下記の式(i)の物性をあわせて満足する請求項1～7記載のチューブ状合成無機微粒子。

- (i) $Sw \geq 10 m^2/g$

Sw：窒素吸着BET法で測定した比表面積(m^2/g)

【請求項9】 更に下記の式(j)の物性をあわせて満足する請求項1～7記載のチューブ状合成無機微粒子。

- (j) $Sw \geq 20 m^2/g$

Sw：窒素吸着BET法で測定した比表面積(m^2/g)

【請求項10】 更に下記の式(k)の物性をあわせて満足する請求項1～7記載のチューブ状合成無機微粒子。

- (k) $Sw \geq 50 m^2/g$

Sw：窒素吸着BET法で測定した比表面積(m^2/g)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なチューブ状合成無機微粒子に関し、更に詳しくは、特定粒度の針状及び／又は柱状の形状であり、内部に特定粒度の内径の中空状空間を有する微細なチューブ状合成無機微粒子に関する。本発明のチューブ状合成無機微粒子は、例えば触媒担体、医薬担体、農薬担体、微生物担体、生体担体、過酸化担体、植物成長剤、オレフィン吸収剤、紫外線吸収剤、吸着剤、徐放体、吸液剤、セラミック原料、各種キャリアー、濾過剤、濾過助剤、微生物飼育、生体材料、乾燥剤、芳香剤、その他担体またはその原料、プラスチック・ゴム・塗料・インキ・シーリング材および製紙の充填剤、繊維およびフィルムのブロッキング防止剤として有用である。また、上記各種の用途を複合させることにより、更に新規な用途の展開が可能である。

【0002】

【従来の技術】従来、合成無機物質の多孔質体として、合成ゼオライト、シリカゲル、アルミナゲル、フローライトR(商品名、徳山曹達)、球状磷酸カルシウム等が知られている。しかし、特定粒度の微細な空洞を有する微細なチューブ状合成無機微粒子に関する報告は無い。合成ゼオライト、シリカゲルおよびアルミナゲル等は比表面積が高いことにより各種担体に使用されている。比表面積の高さは極微細な細孔によるものである。しかしながら、合成ゼオライト、シリカゲルおよびアルミナゲル等は保持性が乏しいという欠点を有する。即ち、細孔の大部分が0.02 μm 未満と小さすぎるため、吸着し易いが放出し易く、徐放体の担体としては長期間にわたり吸着した物を少量ずつ放出するという能力が劣る。また細孔が小さすぎるため濾過剤、濾過助剤として多孔質を応用する事は困難であり、高い表面張力の液体、濡れの不良な物質、高粘度物質および高分子物質の吸着および徐放も困難である。

【0003】また、0.02 μm 以上の細孔を有する市販品として、例えばフローライトが挙げられる。フロー

ライトは花卉状結晶構造を有するジャイロライト型珪酸カルシウムで連通孔をもっており、形状は不定形の粉砕品または成形品である。吸液量が高いという利点があるが、放出速度が極めて早く、長期間除放剤としては機能しないという欠点を持っている。また、製紙、塗料、プラスチック等の充填剤として利用する場合、充填剤として必要とされる粒度に調製するため、粉砕、分級することが必要であるが、粉砕により花卉状の形状が破壊されるため本来の物性が維持できないという問題点がある。

【0004】球状磷酸カルシウムとして特開昭63-103809が挙げられる。これは生体材料等に有用な比表面積が大きく、かつ粒子径や細孔径が均一な球状磷酸カルシウム系多孔体の製造する方法を開示するが、球状多孔体に関するものであって、特定粒度の針状及び／又は柱状の形状であり、内部に特定粒度の中空状空間を有する微細なチューブ状合成無機微粒子についての記載は無い。天然鉱物で針状形状で内部に空間のあるものとしてハロイサイトが挙げられる。ハロイサイトは針状形状で内部に空間がある粒子を混在しているが、天然品であるため有用でない不純物を多数混在するだけでなく、粒度も形状も不均一である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記の欠点を解決しようとするもので、その目的は、特定粒度の針状及び／又は柱状の形状であり、内部に特定粒度の微細な中空状空間を有する微細な合成無機微粒子を提供する事を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究をした結果、特定粒度の針状及び／又は柱状の形状であり、内部に特定粒度の微細な中空状空間を有する微細な合成無機微粒子が前記各種の用途に有用であることを見出し、本発明をなすに至った。すなわち、針状及び／又は柱状の形状であり、内部に中空状空間が存在し、且つ、下記の式(a)～(e)の物性を満足する、チューブ状合成無機微粒子を提供するものである。

(a) $0.1 \leq DS1 \leq 1000$ (μm)

(b) $0.05 \leq DS2 \leq 100$ (μm)

(c) $0.02 \leq DS3 \leq 95$ (μm)

(d) $DS1/DS2 \geq 2$

(e) $0.05 \leq DS3/DS2 \leq 0.95$

但し、

DS1：電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の長径の平均粒子径 (μm)。

DS2：電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の外径(短径)の平均粒子径 (μm)。

DS3：電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の内径の平均粒子径 (μm)。

DS1/DS2：チューブ状合成無機微粒子の長径と短径のアスペクト比を表す値。

DS3/DS2：チューブ状合成無機微粒子の内径と外径の割合を表す値。

【0007】以下に、本発明を詳しく説明する。本発明によるチューブ状合成無機微粒子は特定粒度の針状及び／又は柱状の形状であり、内部に特定粒度の中空状空間を有する微細なチューブ状合成無機微粒子であることを特徴とする。即ち、本発明のチューブ状合成無機微粒子は、外形が球状、立方形、不定形粒子に比較して、見かけの比表面積が大きい。更に内部に中空状空間をもつことにより、従来の針状及び／又は柱状より見かけの比表面積が大きい。中空状空間に各種有用な物質を保持することが可能であり、逆に、有害、無用な物質を捕捉除去することも可能である。さらに、形状と内部の特定粒度の中空状空間を利用して、特定粒度の物質を同様に選択的に保持、捕捉および除去することが可能であるばかりでなく、保持時間の制御等も可能である。その利用分野としては触媒担体、医薬担体、農薬担体、微生物担体、生体担体、過酸化担体、植物成長剤、オレフィン吸収剤、紫外線吸収剤、吸着剤、徐放体、吸液剤、セラミック原料、各種キャリアー、汚過剤、汚過助剤、微生物飼育、生体材料、乾燥剤、芳香剤、その他担体またはその原料等が挙げられる。プラスチック、ゴム、塗料、インキ、シーリング材、製紙、繊維およびフィルムへの利用についても期待される。

【0008】本発明のチューブ状合成無機微粒子をプラスチック、ゴム、塗料に充填剤として使用した場合、微粒子であり、且つ、形状が針状及び／柱状であり、表面積が大きい等他の形状より有利であるばかりではなく、内部の中空状空間に前記有機物が入り、結果として、極めて親和性が良好となる。チューブ状合成無機微粒子を充填したプラスチック、ゴム、塗料、インキ、シーリング材および紙組成物は前記親和性が良好である事から良好な物性が得られる。さらに、前記のチューブ状合成無機微粒子を応用した触媒担体、医薬担体、農薬担体、微生物担体、生体担体、過酸化担体、植物成長剤、オレフィン吸収剤、紫外線吸収剤、吸着剤、徐放体、吸液剤、セラミック原料、各種キャリアー、汚過剤、汚過助剤、微生物飼育、生体材料、乾燥剤、芳香剤、その他担体の組成物をプラスチック、ゴム、塗料、インキ、シーリング材および紙組成物に充填することにより複合効果及び／又は相乗効果が期待できる。

【0009】プラスチックの繊維およびフィルムは、その製造工程、利用分野においてはブロッキング防止性が重要視される、製造工程では延伸工程があり、実際に使用される場合は摩擦、摩耗にさらされる。この際、添加される無機ブロッキング防止剤とプラスチックとの親和性が悪いと添加された無機ブロッキング防止剤が離脱し、トラブルが発生する、本発明のチューブ状合成粒子は微粒子であり、且つ、外部の形状が針状及び／柱状であり、他の形状より有利であるばかりではなく、内部の

中空状空間に前記有機物が入り、結果として、極めて親和性が良好となるため、ブロッキング防止剤としても有用である。汚過剤、汚過助剤、製紙用填剤としても形状が針状及び／柱状形状である効果と内部が中空状空間である効果により有用である。

【0010】チューブ状合成無機微粒子の長径は、0.1 μm 以上1000 μm 以下であれば良い。0.1 μm より小さいものは粒子自体が小さいことによる粒子凝集が発生し易く好ましくない。長くなるほど好ましいが、1000 μm より大きくなると取扱い時に折れ易く好ましくない。好ましくは0.1 μm 以上500 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以上200 μm 以下である。チューブ状合成無機微粒子の外径(短径)は、0.05 μm 以上100 μm 以下であれば良い。0.05 μm より小さいものでは粒子凝集し易く好ましくない。100 μm より大きくなると取扱い時に折れ易く好ましくない。好ましくは0.05 μm 以上20 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以上10 μm 以下である。

【0011】チューブ状合成無機微粒子の内径は、0.02 μm 以上95 μm 以下であれば良い。内径が0.02 μm より小さくなると、上記の用途に利用する時に、結果として、担体としての吸着速度が遅い、汚過剤・汚過助剤として圧力が高くなり効率が悪い、吸着・保持した物質の徐放速度が遅延あるいは放出割合が低下する等により好ましくない。95 μm より大きくなると取扱い時に折れ易く好ましくない。好ましくは0.02 μm 以上19 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以上9.5 μm 以下である。

【0012】チューブ状合成無機微粒子の長径と外径(短径)の比率 $DS1/DS2$ の値は、2以上であれば良く、この値が大きいほど、形状としてより細長いチューブ状合成無機微粒子となり、見かけの比表面積及び粒子同士で形成される外部空間がより大きくなり、更に内部の空洞空間の長さが長くなるだけでなく内部の見かけの比表面積も高くなり、結果として、物理的吸着がより大きくなることにより、保持能力及び親和性等がより高くなり好ましい。この値が2より小さくなると見かけの比表面積が小さくなり好ましくない。また、チューブ状合成無機微粒子とは言えない。好ましくは3以上、より好ましくは5以上である。

【0013】チューブ状合成無機微粒子の内径と外径の比率 $DS4/DS3$ の値は、0.05以上0.95以下であれば良く、この値が大きいほど中空状空間のチューブ状合成無機微粒子に対する割合が大きくなり好ましいが0.95より大きくなると取扱い時に折れ易くなり好ましくない。この値が0.05より小さくなると、中空状空間のチューブ状合成無機微粒子に対する割合が小さくなり好ましくない。

【0014】チューブ状合成無機微粒子の表面に微細な突起及び／又は細孔がある方が上記各種用途に使用する

場合、比表面積が高く、且つ、物理的吸着により、保持能力、親和性等が高くなる傾向にあるので、より好ましい。また、チューブ状合成無機微粒子の表面に0.02 μm 以上の細孔を1以上有することがさらに好ましい。チューブ状合成無機微粒子の細孔分布は、下記の式(f)であることが好ましい。比表面積が高くても細孔の直径が0.02 μm より小さくなると、上記記載の用途に利用する時に、結果として、吸着し易いが放出し易く、徐放体の担体としては長期間にわたり吸着した物を少量ずつ放出するという能力が劣る。また、汚過剤、汚過助剤として多孔質を応用することは困難であり、高い表面張力の液体、濡れの不良な物質、高粘度物質および高分子物質の吸着および徐放も困難である。

(f) $V1 \leq V2$

$V1$ 、 $V2$ は水銀圧入法により測定した細孔分布により求めたものである。

$V1$: 直径0.02 μm 未満の細孔容積(%)

$V2$: 直径0.02 μm 以上の細孔容積(%)

測定に関しては、電子顕微鏡観察を併用する事が好ましい。

【0015】チューブ状合成無機微粒子を上記の各種用途、特に各種担体、汚過剤に使用する場合、比表面積が高い方が好ましい、窒素吸着BET法で測定した比表面積 S_w が10 m^2/g 以上であればよく、好ましくは20 m^2/g 以上、より好ましくは50 m^2/g 以上である。シリカゲル等の様に比表面積が極端に高い場合であっても、上記記載の式(f)を満足していれば良い。

【0016】チューブ状合成無機微粒子を構成する物質は水、低級アルコール、溶剤に不溶性あるいは難溶性の無機物質であれば良い。可溶性である場合、産業上で使用の際に、使用する溶媒や雰囲気中の水蒸気、低級アルコール、溶剤に溶解するため好ましくない。例えばチューブ状合成無機微粒子を構成する物質としては、磷酸塩、フッ化塩、珪酸塩、硫酸塩、ペロブスカイト塩(MTiO_3 、 $M=2$ 価の金属塩)、シュウ酸塩、炭酸塩及び水酸化物であるアルカリ土類金属塩、磷酸塩、珪酸塩及び水酸化物であるアルミニウム塩、珪酸及び珪酸水和物からなる群から選ばれる少なくとも1種で主として構成される。

【0017】アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウムが好ましく、より好ましくはカルシウム、マグネシウム、バリウムである。例えば、磷酸1水素カルシウム、磷酸3カルシウム、ヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{OH}]$ 、非晶質磷酸カルシウム、フルオロアパタイト $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{F}]$ 、ピロ磷酸カルシウム、メタ磷酸カルシウム、フッ化カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウムカルシウム、フルオロ珪酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウム(カルサイ

ト、バテライト、アラゴナイト)、炭酸カルシウムマグネシウム、水酸化カルシウム、燐酸水素マグネシウム、燐酸マグネシウム、ピロ燐酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、亜硫酸マグネシウム、チタン酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、燐酸1水素バリウム、燐酸バリウム、ピロ燐酸バリウム、珪酸バリウム、フルオロ珪酸バリウム、硫酸バリウム、亜硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シュウ酸バリウム、炭酸バリウム、燐酸水素ストロンチウム、燐酸ストロンチウム、珪酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、シュウ酸ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、燐酸ベリリウム、水酸化ベリリウム、燐酸アルミニウム、珪酸アルミニウム、珪酸アルミニウムマグネシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、フッ化アルミニウム、水酸化アルミニウム、珪酸及び珪酸水和物等が挙げられる。

【0018】以下に応用用途の例を挙げ、これに好適なチューブ状合成無機微粒子を構成する物質について説明するが、これらは単なる例示であり本発明はこれらに限定されるものではない。バイオリクター等の生体との親和性を要求される用途には、燐酸カルシウムが良く、好ましくはヒドロキシアパタイトが良い。栄養補強として使用する場合は目的とする元素を含む物を選択すれば良く、例えばカルシウムを必要とする場合はカルシウム塩を、カルシウムと燐の栄養補強にはカルシウム塩の中から燐酸カルシウムを、マグネシウムを必要とする場合はマグネシウム塩を選択すれば良い。殺菌、抗菌効果がある物質を微量混合及び／又は塗布、処理することが好ましい。乾燥、除湿脱水効果が要求される場合は珪酸水和物、珪酸カルシウム水和物、珪酸アルミニウム水和物等が好ましい。歯磨きの研磨剤としては燐酸カルシウム、フッ化燐酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸水和物等が好ましい。微生物の飼育等に利用する場合は、微生物に害を及ぼさないものを選択すれば良い。ガス吸着剤としては珪酸塩、燐酸塩を主体として他の成分を適宜追加すれば良い。過酸化物の担体、徐放体としてはアルカリ性物質が好ましく、ヒドロキシアパタイト、燐酸3カルシウム、炭酸マグネシウム等又は一部これらを含む物がよく、他の物質にこれら进行处理することも考えられる。また、アルカリ性物質の処理および変性することがさらに好ましい。耐熱性を要求する場合には燐酸塩、珪酸塩が良く、更に好ましくは、ヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{OH}$ 、フルオロアパタイト $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{F}$ が好ましい。

【0019】本発明のチューブ状無機微粒子の製造方法を例示するが、本発明は例示する製造方法によって制限されるものではない。例えば、物質Xで構成される針状及び／又は柱状粒子をコアとして、その表面にコアとは異なる物質Yで被覆し、針状及び／又は柱状粒子である

物質Y処理物質X(物質Yで被覆された物質X)を調製する。調製した針状及び／又は柱状粒子である物質Y処理物質Xのコアとなる物質Xの全量又は1部を取り除き、内部に中空状空間を調製する方法が挙げられる。また、上記の方法で被覆した物質Yが物質Xと添加物質Zとの反応により生成されるものであることが好ましい。コアとなる針状及び／又は柱状粒子は、下記の式(1)～(n)の物性を満足するものがよい。

$$(1) 0.1 \leq \text{DS}4 < 1000 (\mu\text{m})$$

$$(m) 0.05 \leq \text{DS}5 < 100 (\mu\text{m})$$

$$(n) \text{DS}4/\text{DS}5 \geq 2$$

但し、

DS4: 電子顕微鏡写真により測定したコア粒子の長径の平均粒子径(μm)。

DS5: 電子顕微鏡写真により測定したコア粒子の短径の平均粒子径(μm)。

DS4/DS5: コア粒子の長径と短径のアスペクト比を表す値

好ましくは、下記の式(o)～(q)の物性を満足するものがよい。

$$(o) 0.1 \leq \text{DS}4 < 500 (\mu\text{m})$$

$$(p) 0.05 \leq \text{DS}5 < 20 (\mu\text{m})$$

$$(q) \text{DS}4/\text{DS}5 \geq 3$$

より好ましくは、下記の式(r)～(t)の物性を満足するものがよい。

$$(r) 0.5 \leq \text{DS}4 < 200 (\mu\text{m})$$

$$(s) 0.1 \leq \text{DS}5 < 10 (\mu\text{m})$$

$$(t) \text{DS}4/\text{DS}5 \geq 5$$

物質Xは針状及び／又は柱状粒子であれば特に限定するものではない。物質Yは物質Xとは異なる水及び／又は溶剤に不溶性あるいは難溶性の無機物質であれば良く、例えば物質Yは燐酸塩、フッ化塩、珪酸塩、硫酸塩、ペロブスカイト塩(MTiO_3 、M=2価の金属塩)、シュウ酸塩、炭酸塩及び水酸化物であるアルカリ土類金属塩、燐酸塩、珪酸塩及び水酸化物であるアルミニウム塩、珪酸及び珪酸水和物からなる群から選ばれる少なくとも1種で主として構成される。アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウムが好ましく、より好ましくはカルシウム、マグネシウム、バリウムである。物質Zは物質Xと反応して物質Yとなるものであれば特に限定されない。

【0020】また、物質Yをコアである物質Xで構成される針状及び／又は柱状粒子に被覆する方法を以下に記載する。これらを組み合わせることも可能である。また、被覆方法はこれらの方法に限定されるものではない。

(Y1) コア粒子を水及び／又は溶剤中に分散させコア粒子の水及び／又は溶剤懸濁液を調製する。該懸濁液中に物質Yの原料となる物質を添加し物質Yを生成させる沈澱反応を行い、コア粒子表面上に物質Yを被覆させる

方法。沈澱反応としては溶液反応、加水分解反応及び気液反応等が挙げられる。

(Y2) コア粒子を水及び／又は溶剤中に分散させコア粒子の水及び／又は溶剤懸濁液を調製する。該懸濁液中に物質Y微粒子の水及び／又は溶剤懸濁液を添加し、コア粒子の表面に物質Yの微粒子を沈澱させることにより、コア粒子表面上に物質Yを被覆させる方法。沈澱反応として、例えば、溶液反応、加水分解反応及び気液反応等が挙げられる。

(Y3) コア粒子を水及び／又は溶剤中に分散させコア粒子の水及び／又は溶剤懸濁液を調製する。該懸濁液中に物質Zを添加し、物質Zと物質Xを反応させて物質Yを生成させる沈澱反応を行い、コア粒子表面上に物質Yを被覆させる方法。沈澱反応としては溶液反応、加水分解反応及び気液反応等が挙げられる。

(Y4) コア粒子表面に湿式あるいは乾式法で物質Zを吸着及び／又は付着させ、焼結させることにより、物質Zと物質Xを反応させてコア粒子表面上に物質Yを被覆させる方法。吸着及び／又は付着させる方法として、例えば、湿式法では粒子径の大小及び／又は電位差を利用した吸着法及び有機高分子を用いた付着法が、乾式法ではメタノケミカル（衝撃力、攪拌力を利用）反応を利用した吸着法及び有機物質を利用した付着法が挙げられる。例えば、アルカリ土類金属等の2価の金属化合物の針状及び／又は柱状粒子をコアとして、超微粒子酸化チタンを上記の方法あるいは類似の方法でコア粒子表面に付着させた後、アルカリ土類金属等の2価の金属化合物と超微粒子酸化チタンを焼結させペロブスカイト型化合物を合成し、ペロブスカイト型化合物処理アルカリ土類金属等の2価の金属化合物の針状及び／又は柱状粒子を調製することができる。(Y5) (Y1)～(Y4)を組み合わせたか、同一の方法を繰り返すか、あるいはこれらの両方の操作により、コア粒子の表面に物質Y1、Y2・・・と異なる物質または同一物質を被覆する方法。この方法により調製された被覆粒子よりチューブ状合成無機微粒子を合成した場合、特定の異なる厚さ及び物質からなる特異な層状構造を有するチューブ状合成無機微粒子が合成可能である。

【0021】針状及び／又は柱状粒子である物質Y処理物質Xのコアとなる物質Xの全量又は1部を取り除く方法を以下に記載するが、これらの方法に限定されるものではない。

(X1) 物質Xには有機酸及び／又は無機酸に対して可溶性である物質を選択し、物質Yには有機酸及び／又は無機酸に対して不溶性又は難溶性である無機物質を選択して、水及び／又は溶剤中で針状及び／又は柱状粒子である物質Y処理物質Xを有機酸及び／又は無機酸で処理することによりコアとなる物質Xを溶解除去する方法。溶解時に緩衝剤を使用する事が好ましい。

(X2) 物質Xには特定の有機酸及び／又は無機酸に対

して可溶性である物質を選択し、物質Yには物質Xが溶解する特定の有機酸及び／又は無機酸に対して不溶性又は難溶性である無機物質を選択して、水及び／又は溶剤中で針状及び／又は柱状粒子である物質Y処理物質Xを有機酸及び／又は無機酸で処理することによりコアとなる物質Xを溶解除去する方法。溶解時に緩衝剤を使用する事が好ましい。

(X3) (X1)に記載の方法で「有機酸及び／又は無機酸」を「水及び／又は溶剤」に変更する以外は同様の方法。

(X4) (X2)に記載の方法で「特定の有機酸及び／又は無機酸」を「特定の水溶液及び／又は溶剤」に変更する以外は同様の方法。

(X5) (X1)～(X4)に記載の方法で「可溶性」を「分解性」に、「不溶性又は難溶性」を「分解しない又は分解しにくい」に、及び「溶解除去する」を「分解除去する」に変更する以外は同様の方法。

(X6) 物質Xには特定温度で熱分解する物質を選択し、物質Yには物質Xが分解する特定温度で熱分解しない無機物質を選択して、針状及び／又は柱状粒子である物質Y処理物質Xを特定温度で熱処理することによりコアとなる物質Xを熱分解除去する方法。

(X7) (X6)に記載の方法で「特定温度で熱分解」を「特定の雰囲気下において特定温度」に変更する以外は同様の方法。

(X8) (X1)～(X7)から選ばれる少なくとも1つの方法で溶解、分解及び／又は熱分解する方法で溶解、分解及び／又は熱分解する時の条件を調製することによりコアとなる物質Xの溶解、分解及び／又は熱分解を制御することにより特定の溶解、分解及び／又は熱分解割合とする方法。結果としてコアとなる物質Xが溶解、分解及び／又は熱分解しなかった割合だけ残存することとなり、異なる物質X及びYが層状となったチューブ状合成無機微粒子が調製される。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定される物ではない。

実施例1

無機微粒子A1の調製

長径2μm、短径0.3μmの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウムを水に分散させて、針状炭酸カルシウムの水懸濁液を調製した。この水懸濁液を攪拌させながら、炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。得られたヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムを酢酸及びグリシン（アミノ酸）混合溶液で処理することにより、内部の炭酸カルシウムを溶解除去して、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A1を調製した。また、溶

解に使用した混合溶液中には緩衝剤として塩化ナトリウムと塩化カルシウムを少量添加した。

実施例2

無機微粒子A2の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として10%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A2を調製した。

実施例3

無機微粒子A3の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として5%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A3を調製した。

実施例4

無機微粒子A4の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として50%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A4を調製した。

実施例5

無機微粒子A5の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径20 μ m、短径0.6 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A5を調製した。

【0023】実施例6

無機微粒子A6の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径50 μ m、短径1 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A6を調製した。

実施例7

無機微粒子A7の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径100 μ m、短径2 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A7を調製した。

実施例8

無機微粒子A8の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径200 μ m、短径4 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A8を調製した。

実施例9

10 無機微粒子A9の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径0.5 μ m、短径0.1 μ mの柱状形状であるカルサイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A9を調製した。

実施例10

無機微粒子A10の調製

長径800 μ m、短径50 μ mの柱状形状の硫酸カルシウムを水に分散させて、硫酸カルシウムの水懸濁液を調製した。この水懸濁液を攪拌させながら、硫酸カルシウムに対して重量割合として25%のヒドロキシアパタイトとなる量のリン酸ナトリウム及び塩化カルシウムの水溶液を滴下後、攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理硫酸カルシウムとした。得られたヒドロキシアパタイト処理硫酸カルシウムを有機酸及び/又は無機酸で処理することにより、内部の炭酸カルシウムを溶解除去して、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A10を調製した。

30 【0024】実施例11

無機微粒子A11の調製

無機微粒子A5を調製するとき、「内部の炭酸カルシウムを溶解除去して」を「内部の炭酸カルシウムの50%を溶解除去して」に変更する以外はすべて同様にして、ヒドロキシアパタイトで構成された無機微粒子A11を調製した。

実施例12

無機微粒子A12の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「リン酸1水素カルシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、リン酸1水素カルシウムで構成された無機微粒子A12を調製した。

実施例13

無機微粒子A13の調製

長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウムをメタノールに分散させて、針状炭酸カルシウムのメタノール懸濁液を調製した。このメタノール懸濁液を攪拌させながら、炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸のメ

13

タノール溶液を滴下後、アモルファス燐酸カルシウム処理炭酸カルシウムとした。得られた、燐酸カルシウム処理炭酸カルシウムを有機酸及び／又は無機酸で内部の炭酸カルシウムを溶解除去して、アモルファス燐酸カルシウムで構成された無機微粒子A13を調製した。

実施例14

無機微粒子A14の調製

無機微粒子A12を加熱脱水して、ヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムで構成された無機微粒子A14を調製した。

実施例15

無機微粒子A15の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のフルオロアパタイトとなる量のオルト燐酸及びフッ化ナトリウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しフッ化カルシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、フッ化カルシウムで構成された無機微粒子A15を調製した。

【0025】実施例16

無機微粒子A16の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のフッ化ナトリウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しフッ化カルシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、フッ化カルシウムで構成された無機微粒子A16を調製した。

実施例17

無機微粒子A17の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の珪酸カルシウムとなる量の珪酸ナトリウム及び塩化カルシウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成し珪酸カルシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、珪酸カルシウムで構成された無機微粒子A17を調製した。

実施例18

無機微粒子A18の調製

無機微粒子A17を調製するとき、「長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径50 μ m、短径1 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、珪酸カルシウムで構成された無機微粒子A18を調製した。

実施例19

14

無機微粒子A19の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の珪酸マグネシウムカルシウムとなる量の珪酸ナトリウム、塩化マグネシウム及び塩化カルシウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成し珪酸マグネシウムカルシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、珪酸マグネシウムカルシウムで構成された無機微粒子A19を調製した。

実施例20

無機微粒子A20の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のフルオロ珪酸カルシウムとなる量の珪酸ナトリウム、フッ化ナトリウム及び塩化カルシウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しフルオロ珪酸カルシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、フルオロ珪酸カルシウムで構成された無機微粒子A20を調製した。

【0026】実施例21

無機微粒子A21の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のDEGUS S製超微粒子酸化チタンの水懸濁液を滴下後、攪拌熟成、脱水、乾燥及び焼結の操作を行いチタン酸カルシウム処理酸化カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、チタン酸カルシウムで構成された無機微粒子A21を調製した。

実施例22

無機微粒子A22の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のシュウ酸水溶液を滴下後、攪拌熟成しシュウ酸カルシウム処理酸化カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、シュウ酸カルシウムで構成された無機微粒子A22を調製した。

実施例23

無機微粒子A23の調製

長径30 μ m、短径2 μ mの柱状形状である硫酸カルシウムを水溶液に分散させて、柱状硫酸カルシウムの水懸濁液を調製した。この水懸濁液を攪拌させながらヘキサメタ燐酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを添加後、硫酸

15

カルシウムに対して重量割合として25%の炭酸カルシウムとなる量の塩化カルシウム及び炭酸ナトリウムを投入して、炭酸カルシウム処理硫酸カルシウムとした。得られた炭酸カルシウム処理硫酸カルシウムを塩化アンモニウムで処理することにより、内部の硫酸カルシウムを溶解除去して、炭酸カルシウムで構成された無機微粒子A23を調製した。

実施例24

無機微粒子A24の調製

無機微粒子A23を調製するとき、「硫酸カルシウムに対して重量割合として25%の炭酸カルシウムとなる量の塩化カルシウム及び炭酸ナトリウムの水溶液を投入して、炭酸カルシウム処理硫酸カルシウムとした。」を「硫酸カルシウムに対して重量割合として25%の炭酸カルシウムマグネシウムとなる量の塩化カルシウム、塩化マグネシウム及び炭酸ナトリウムの水溶液を投入して、炭酸カルシウムマグネシウム処理硫酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、炭酸カルシウムマグネシウムで構成された無機微粒子A24を調製した。

実施例25

無機微粒子A25の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のリン酸1水素マグネシウムとなる量のリン酸水素ナトリウム及び塩化マグネシウムの水溶液を滴下して、リン酸1水素マグネシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、リン酸1水素マグネシウムで構成された無機微粒子A25を調製した。

【0027】実施例26

無機微粒子A26の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のリン酸マグネシウムとなる量のリン酸ナトリウム及び塩化マグネシウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しリン酸マグネシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、リン酸マグネシウムで構成された無機微粒子A26を調製した。

実施例27

無機微粒子A27の調製

無機微粒子A25を加熱脱水して、ピロリン酸マグネシウム構成された無機微粒子A27を調製した。

実施例28

無機微粒子A28の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下

16

後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の珪酸マグネシウムとなる量の珪酸ナトリウム及び塩化マグネシウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成し珪酸マグネシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、珪酸マグネシウムで構成された無機微粒子A28を調製した。

実施例29

無機微粒子A29の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のフルオロ珪酸マグネシウムとなる量の珪酸ナトリウム、フッ化ナトリウム及び塩化マグネシウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しフルオロ珪酸マグネシウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、フルオロ珪酸マグネシウムで構成された無機微粒子A29を調製した。

20 実施例30

無機微粒子A30の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のチタン酸マグネシウムとなる量のDEGUS SA製超微粒子酸化チタンの水懸濁液、塩化マグネシウム及び水酸化ナトリウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成、脱水、乾燥及び焼結の操作を行いチタン酸マグネシウム処理酸化カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、チタン酸マグネシウムで構成された無機微粒子A30を調製した。

【0028】実施例31

無機微粒子A31の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のシュウ酸マグネシウムとなる量のシュウ酸ナトリウム及び塩化マグネシウム水溶液を滴下後、攪拌熟成しシュウ酸マグネシウム処理酸化カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、シュウ酸マグネシウムで構成された無機微粒子A31を調製した。

実施例32

無機微粒子A32の調製

無機微粒子A23を調製するとき、「硫酸カルシウムに対して重量割合として25%の炭酸カルシウムとなる量の塩化カルシウム及び炭酸ナトリウムを投入して、炭酸カルシウム処理硫酸カルシウムとした。」を「硫酸カルシウムに対して重量割合として25%の炭酸マグネシウ

50

17

ムとなる量の塩化マグネシウム及び炭酸ナトリウムを投入して、炭酸マグネシウム処理硫酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、炭酸マグネシウムで構成された無機微粒子A32を調製した。

実施例33

無機微粒子A33の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の燐酸1水素バリウムとなる量の燐酸水素ナトリウム及び塩化バリウムの水溶液を滴下して、燐酸1水素バリウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、燐酸1水素バリウムで構成された無機微粒子A33を調製した。

実施例34

無機微粒子A34の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の燐酸バリウムとなる量の燐酸ナトリウム及び塩化バリウムの水溶液を滴下後、攪拌熱成し燐酸バリウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、燐酸バリウムで構成された無機微粒子A34を調製した。

実施例35

無機微粒子A35の調製

無機微粒子A33を加熱脱水して、ピロ燐酸バリウム構成された無機微粒子A35を調製した。

【0029】実施例36

無機微粒子A36の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の珪酸バリウムとなる量の珪酸ナトリウム及び塩化バリウムの水溶液を滴下後、攪拌熱成し珪酸バリウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、珪酸バリウムで構成された無機微粒子A36を調製した。

実施例37

無機微粒子A37の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のフルオロ珪酸バリウムとなる量の珪酸ナトリウム、フッ化ナトリウム及び塩化バリウムの水溶液を滴下後、攪拌熱成しフルオロ珪酸バリウム処理炭酸カルシ

18

ウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、フルオロ珪酸バリウムで構成された無機微粒子A37を調製した。

実施例38

無機微粒子A38の調製

無機微粒子A13を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸のメタノール溶液を滴下後、攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の硫酸バリウムとなる量の硫酸ナトリウム及び塩化バリウムのメタノール溶液を滴下後、攪拌熱成し硫酸バリウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、硫酸バリウムで構成された無機微粒子A38を調製した。

実施例39

無機微粒子A39の調製

無機微粒子A38を調製するとき、「長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径100 μ m、短径2 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、硫酸バリウムで構成された無機微粒子A39を調製した。

実施例40

無機微粒子A40の調製

無機微粒子A38を調製するとき、「長径2 μ m、短径0.3 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径0.5 μ m、短径0.1 μ mの針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、硫酸バリウムで構成された無機微粒子A40を調製した。

【0030】実施例41

無機微粒子A41の調製

無機微粒子A38を調製するとき、「硫酸ナトリウム」を「亜硫酸ナトリウム」に変更する以外は以下同様にして、亜硫酸バリウムで構成された無機微粒子A41を調製した。

実施例42

無機微粒子A42の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熱成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のチタン酸バリウムとなる量のDEGUSSA製超微粒子酸化チタンの水懸濁液、塩化バリウム及び水酸化ナトリウムの水溶液を滴下後、攪拌熱成、脱水、乾燥及び焼結の操作を行いチタン酸バリウム処理酸化カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、チタン酸バリウムで構成された無機微粒子A42を調製した。

実施例43

50

無機微粒子A43の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のシュウ酸バリウムとなる量のシュウ酸ナトリウム及び塩化バリウム水溶液を滴下後、攪拌熟成しシュウ酸バリウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、シュウ酸バリウムで構成された無機微粒子A43を調製した。

実施例44

無機微粒子A44の調製

無機微粒子A38を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の硫酸バリウムとなる量の硫酸ナトリウム及び塩化バリウムのメタノール溶液を滴下後、攪拌熟成し硫酸バリウム処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の炭酸バリウムとなる量の炭酸ナトリウム及び塩化バリウムのメタノール溶液を滴下後、攪拌熟成し硫酸バリウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、炭酸バリウムで構成された無機微粒子A44を調製した。

実施例45

無機微粒子A45の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の燐酸1水素ストロンチウムとなる量の燐酸水素ナトリウム及び塩化ストロンチウムの水溶液を滴下して、燐酸1水素ストロンチウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、燐酸1水素ストロンチウムで構成された無機微粒子A45を調製した。

【0031】実施例46

無機微粒子A46の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の燐酸ストロンチウムとなる量の燐酸ナトリウム及び塩化ストロンチウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成し燐酸ストロンチウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、燐酸ストロンチウムで構成された無機微粒子A46を調製した。

実施例47

無機微粒子A47の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウ

ムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の珪酸ストロンチウムとなる量の珪酸ナトリウム及び塩化ストロンチウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成し珪酸ストロンチウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、珪酸ストロンチウムで構成された無機微粒子A47を調製した。

実施例48

無機微粒子A48の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のフルオロ珪酸ストロンチウムとなる量の珪酸ナトリウム、フッ化ナトリウム及び塩化ストロンチウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しフルオロ珪酸ストロンチウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、フルオロ珪酸ストロンチウムで構成された無機微粒子A48を調製した。

実施例49

無機微粒子A49の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の硫酸ストロンチウムとなる量の硫酸ナトリウム及び塩化ストロンチウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成し硫酸ストロンチウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、硫酸ストロンチウムで構成された無機微粒子A49を調製した。

実施例50

無機微粒子A50の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のチタン酸ストロンチウムとなる量のDEGUSSA製超微粒子酸化チタンの水懸濁液、塩化ストロンチウム及び水酸化ナトリウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成、脱水、乾燥及び焼結の操作を行いチタン酸ストロンチウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、チタン酸ストロンチウムで構成された無機微粒子A50を調製した。

【0032】実施例51

無機微粒子A51の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルト燐酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のシュウ酸ストロンチウムとなる量のシュウ酸ナトリウム及び塩化ストロンチウム水溶液を滴下後、攪

21

拌熟成しシュウ酸ストロンチウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、シュウ酸ストロンチウムで構成された無機微粒子A51を調製した。

実施例52

無機微粒子A52の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の炭酸ストロンチウムとなる量の炭酸ナトリウム、塩化ストロンチウム及び硫酸ナトリウム水溶液を滴下後、攪拌熟成し炭酸ストロンチウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、炭酸ストロンチウムで構成された無機微粒子A52を調製した。

実施例53

無機微粒子A53の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のリン酸ベリリウムとなる量のリン酸ナトリウム及び塩化ベリリウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しリン酸ベリリウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、リン酸ベリリウムで構成された無機微粒子A53を調製した。

実施例54

無機微粒子A54の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のリン酸アルミニウムとなる量のリン酸ナトリウム及び硫酸アンモニウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しリン酸アルミニウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、リン酸アルミニウムで構成された無機微粒子A54を調製した。

実施例55

無機微粒子A55の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の珪酸アルミニウムとなる量の珪酸ナトリウム及び硫酸アンモニウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成し珪酸アルミニウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、珪酸アルミニウムで構成された無機微粒子A55を調製した。

【0033】実施例56

22

無機微粒子A56の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の珪酸アルミニウムとなる量の活性珪酸ゲル及びアルミン酸ナトリウムの水溶液を滴下後、攪拌熟成しアルミノ珪酸ナトリウム処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、アルミノ珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + m\text{H}_2\text{O}$ 、A型ゼオライト相当) で構成された無機微粒子A56を調製した。

実施例57

無機微粒子A57の調製

無機微粒子A56を調製するとき、「長径2 μm 、短径0.3 μm の針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」を「長径100 μm 、短径2 μm の針状形状であるアラゴナイト型結晶の炭酸カルシウム」に変更する以外はすべて同様にして、アルミノ珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + m\text{H}_2\text{O}$ 、A型ゼオライト相当) で構成された無機微粒子A57を調製した。

実施例58

無機微粒子A58の調製

無機微粒子A1を調製するとき、「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%のオルトリン酸の水溶液を滴下後、攪拌熟成しヒドロキシアパタイト処理炭酸カルシウムとした。」を「炭酸カルシウムに対して重量割合として25%の珪酸となる量の珪酸ナトリウムの水溶液を滴下、更に塩化アンモニウムを滴下後、攪拌熟成し珪酸 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 処理炭酸カルシウムとした。」に変更する以外は以下同様にして、珪酸 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) で構成された無機微粒子A58を調製した。

【0034】上記実施例1〜58で得られた無機微粒子A1〜A58について、主とする構造物質の同定をX線回折及び/又は化学分析により行った。結果を表1〜表3に記載する。また、電子顕微鏡写真、窒素吸着BET法による比表面積測定及び水銀圧入法による細孔分布測定を行った結果を表4及び表5に記載する。無機微粒子A1〜A58はいずれも特定粒度の針状及び/又は柱状の形状で、特定粒度の中空空間が存在するチューブ状合成無機微粒子であった。但し、表4及び表5の記号は下記の内容である。

DS1: 電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の長径の平均粒子径 (μm)。

DS2: 電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の外径 (短径) の平均粒子径 (μm)。

DS3: 電子顕微鏡写真により測定したチューブ状合成無機微粒子の内径の平均粒子径 (μm)。

DS1/DS2: チューブ状合成無機微粒子の長径と短

径のアスペクト比を表す値。

DS3/DS2: チューブ状合成無機微粒子の内径と外径の割合を表す値。

SW : 窒素吸着BET法で求めた測定値 (m^2/g)

V1及びV2は水銀圧入法により測定した細孔分布により求めたもので

V1 : 直径0.02 μm 未満の細孔容積 (%)

V2 : 直径0.02 μm 以上の細孔容積 (%)

実施例で各種分析及び測定に使用した機器を以下に記載する。

* X線回折: 理学電気株式会社 Geigerflex R

AD-IA

電子顕微鏡: 株式会社日立製作所走査電子顕微鏡 S-510及び

窒素吸着BET法による比表面積: 柴田科学器械工業株式会社迅速表面積測定装置 SA-1000

水銀圧入法による細孔分布: マイクロメリティックス製ボロシメーターポアサイズ9320型

【0035】

* 10 【表1】

	無機微粒子	主として構成する無機物質
実施例 1	A 1	ヒドロキシアパタイト
実施例 2	A 2	ヒドロキシアパタイト
実施例 3	A 3	ヒドロキシアパタイト
実施例 4	A 4	ヒドロキシアパタイト
実施例 5	A 5	ヒドロキシアパタイト
実施例 6	A 6	ヒドロキシアパタイト
実施例 7	A 7	ヒドロキシアパタイト
実施例 8	A 8	ヒドロキシアパタイト
実施例 9	A 9	ヒドロキシアパタイト
実施例 10	A 10	ヒドロキシアパタイト
実施例 11	A 11	ヒドロキシアパタイト
実施例 12	A 12	磷酸1水素カルシウム
実施例 13	A 13	アモルファス磷酸カルシウム
実施例 14	A 14	ピロ磷酸カルシウム
実施例 15	A 15	フルオロアパタイト
実施例 16	A 16	フッ化カルシウム
実施例 17	A 17	珪酸カルシウム
実施例 18	A 18	珪酸カルシウム
実施例 19	A 19	珪酸マグネシウムカルシウム
実施例 20	A 20	フルオロ珪酸カルシウム
実施例 21	A 21	チタン酸カルシウム
実施例 22	A 22	シュウ酸カルシウム
実施例 23	A 23	炭酸カルシウム

【0036】

※ ※ 【表2】

	無機微粒子	主として構成する無機物質
実施例24	A24	炭酸カルシウムマグネシウム
実施例25	A25	磷酸1水素マグネシウム
実施例26	A26	磷酸マグネシウム
実施例27	A27	ピロ磷酸マグネシウム
実施例28	A28	珪酸マグネシウム
実施例29	A29	フルオロ珪酸マグネシウム
実施例30	A30	チタン酸マグネシウム
実施例31	A31	シュウ酸マグネシウム
実施例32	A32	炭酸マグネシウム
実施例33	A33	磷酸1水素バリウム
実施例34	A34	磷酸バリウム
実施例35	A35	ピロ磷酸バリウム
実施例36	A36	珪酸バリウム
実施例37	A37	フルオロ珪酸バリウム
実施例38	A38	硫酸バリウム
実施例39	A39	硫酸バリウム
実施例40	A40	硫酸バリウム
実施例41	A41	亜硫酸バリウム
実施例42	A42	チタン酸バリウム
実施例43	A43	シュウ酸バリウム
実施例44	A44	炭酸バリウム
実施例45	A45	磷酸1水素ストロンチウム
実施例46	A46	磷酸ストロンチウム

【0037】

* * 【表3】

	無機微粒子	主として構成する無機物質
実施例47	A47	珪酸ストロンチウム
実施例48	A48	フルオロ珪酸ストロンチウム
実施例49	A49	硫酸ストロンチウム
実施例50	A50	チタン酸ストロンチウム
実施例51	A51	シュウ酸ストロンチウム
実施例52	A52	炭酸ストロンチウム
実施例53	A53	磷酸ベリリウム
実施例54	A54	磷酸アルミニウム
実施例55	A55	珪酸アルミニウム
実施例56	A56	アルミノ珪酸ナトリウム (A型ゼオライト相当)
実施例57	A57	アルミノ珪酸ナトリウム (A型ゼオライト相当)
実施例58	A58	珪酸 ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

【0038】

※ ※ 【表4】

27

28

	無機 微粒子	DS1 μm	DS2 μm	DS3 μm	DS1 /DS2	DS3 /DS2	BET 比表面積 m ² /g	細孔 分布
実施例 1	A 1	2.3	0.36	0.25	6.4	0.69	150	V1 ≤ V2
実施例 2	A 2	2.2	0.32	0.28	6.6	0.88	190	V1 ≤ V2
実施例 3	A 3	2.1	0.31	0.29	6.5	0.94	280	V1 ≤ V2
実施例 4	A 4	2.4	0.40	0.10	6.0	0.25	160	V1 ≤ V2
実施例 5	A 5	20	0.67	0.46	29	0.71	150	V1 ≤ V2
実施例 6	A 6	50	1.2	0.75	42	0.63	150	V1 ≤ V2
実施例 7	A 7	100	2.4	1.5	42	0.63	140	V1 ≤ V2
実施例 8	A 8	200	4.5	3.0	44	0.67	150	V1 ≤ V2
実施例 9	A 9	0.5	0.12	0.07	4.2	0.58	270	V1 ≤ V2
実施例 10	A 10	800	56	38	8.9	0.68	130	V1 ≤ V2
実施例 11	A 11	20	0.67	0.32	29	0.48	120	V1 ≤ V2
実施例 12	A 12	2.2	0.35	0.38	6.3	0.74	60	V1 ≤ V2
実施例 13	A 13	2.4	0.38	0.25	6.6	0.66	350	V1 ≤ V2
実施例 14	A 14	2.2	0.34	0.26	6.5	0.74	70	V1 ≤ V2
実施例 15	A 15	2.3	0.36	0.25	6.4	0.69	150	V1 ≤ V2
実施例 16	A 16	2.2	0.34	0.27	6.5	0.79	90	V1 ≤ V2
実施例 17	A 17	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	190	V1 ≤ V2
実施例 18	A 18	50	1.25	1.0	40	0.80	160	V1 ≤ V2
実施例 19	A 19	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	150	V1 ≤ V2
実施例 20	A 20	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	140	V1 ≤ V2
実施例 21	A 21	2.3	0.36	0.25	6.4	0.69	40	V1 ≤ V2
実施例 22	A 22	2.3	0.36	0.25	6.4	0.69	80	V1 ≤ V2
実施例 23	A 23	30	2.5	2.0	12	0.80	80	V1 ≤ V2
実施例 24	A 24	30	2.5	2.0	12	0.80	90	V1 ≤ V2
実施例 25	A 25	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	120	V1 ≤ V2
実施例 26	A 26	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	180	V1 ≤ V2
実施例 27	A 27	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	90	V1 ≤ V2
実施例 28	A 28	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	150	V1 ≤ V2
実施例 29	A 29	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	120	V1 ≤ V2
実施例 30	A 30	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	50	V1 ≤ V2

【0039】

* * 【表5】

	無機粒子	DS1 μm	DS2 μm	DS3 μm	DS1/DS2	DS3/DS2	BET 比表面積 m ² /g	細孔分布
実施例31	A31	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	150	V1≤V2
実施例32	A32	30	2.5	2.0	12	0.80	80	V1≤V2
実施例33	A33	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	100	V1≤V2
実施例34	A34	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	150	V1≤V2
実施例35	A35	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	140	V1≤V2
実施例36	A36	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	160	V1≤V2
実施例37	A37	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	140	V1≤V2
実施例38	A38	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	180	V1≤V2
実施例39	A39	100	2.5	2.0	40	0.80	120	V1≤V2
実施例40	A40	0.5	0.13	0.1	3.8	0.77	270	V1≤V2
実施例41	A41	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	150	V1≤V2
実施例42	A42	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	40	V1≤V2
実施例43	A43	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	90	V1≤V2
実施例44	A44	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	360	V1≤V2
実施例45	A45	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	100	V1≤V2
実施例46	A46	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	120	V1≤V2
実施例47	A47	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	100	V1≤V2
実施例48	A48	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	90	V1≤V2
実施例49	A49	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	100	V1≤V2
実施例50	A50	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	50	V1≤V2
実施例51	A51	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	80	V1≤V2
実施例52	A52	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	50	V1≤V2
実施例53	A53	2.3	0.37	0.3	6.2	0.81	100	V1≤V2
実施例54	A54	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	190	V1≤V2
実施例55	A55	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	170	V1≤V2
実施例56	A56	2.3	0.38	0.3	6.1	0.79	300	V1≤V2
実施例57	A57	100	2.5	2.0	40	0.80	210	V1≤V2
実施例58	A58	2.3	0.4	0.3	5.8	0.75	250	V1≤V2

【0040】

30*【0041】

【応用例】応用比較例で使用する粒子B1～B11の内

【表6】

容を表6に、その物性を表7に示す。

*

粒 子	内 容
B1	太平化学産業株式会社製磷酸三カルシウム（不定形）
B2	太平化学産業株式会社製磷酸二カルシウム（板状）
B3	球状ヒドロキシアパタイト1（球状）
B4	球状ヒドロキシアパタイト2（球状）
B5	水澤化学株式会社製合成A型ゼオライト（立方体）
B6	水澤化学株式会社製シリカゲルSilbead N（球状）
B7	水澤化学株式会社製アルミナゲルSilbead GB（球状）
B8	徳山曹達株式会社製フローライトR（粉末粉碎品、不定形）
B9	堺化学製沈降製硫酸バリウム（亜球状又は不定形）
B10	針状アラゴナイト型炭酸カルシウム（針状）
B11	富士タルク工業製LMS-100（板状）

【0042】表5中の粒子B1～B11の中で、市販されて
いないものについては下記の様に調製した。

B3 球状ヒドロキシアパタイト1

※硝酸カルシウム、エチレンジアミン四酢酸二アンモニウ
ム、磷酸水素二アンモニウム及びアンモニア水を混合、

※50 次ので過酸化水素水を少量添加、得られた粒子を脱水、

31

水洗及び乾燥して約50 μ mの球状ヒドロキシアパタイト1を得た。

B4 球状ヒドロキシアパタイト2

水酸化カルシウム水懸濁液にオルトリン酸水溶液を添加し、ヒドロキシアパタイトを合成、これにアルギン酸ソーダを混合した水懸濁液を塩化カルシウム水懸濁液に滴下、得られた粒子を脱水、水洗及び乾燥して約3500 μ mの球状ヒドロキシアパタイト2を得た。*

32

*B10 針状アラゴナイト型炭酸カルシウム

水酸化カルシウム水溶液に水酸化カルシウムに対して5%のオルトリン酸を添加後、攪拌を行いながら、40℃で20%濃度の炭酸ガスを導通し、長径5 μ m、短径0.4 μ mの針状アラゴナイト型炭酸カルシウムを得た。

【0043】

【表7】

粒 子	DS1 μ m	DS2 μ m	DS3 μ m	DS1 /DS2	DS3 /DS2	BET 比表面 積 m^2/g	細孔 分布
B 1	0.03	0.02	認めず*1	1.5	—	80	$V1 \leq V2$
B 2	20	1	認めず*1	20	—	2	$V1 \leq V2$
B 3	50	50	0.5	1	0.01	8	$V1 \leq V2$
B 4	3500	3500	認めず*1	1	—	150	$V1 \geq V2$
B 5	2.8	2	認めず*1	1.4	—	300	$V1 \geq V2$
B 6	3500	3500	認めず*1	1	—	600	$V1 \geq V2$
B 7	3500	3500	認めず*1	1	—	210	$V1 \geq V2$
B 8	25	23	0.1	1.1	0.004	100	$V1 \leq V2$
B 9	0.6	0.5	認めず*1	1.2	—	2.5	$V1 \leq V2$
B 10	2	0.3	認めず*1	6.7	—	12	$V1 \leq V2$
B 11	5	0.5	認めず*1	10	—	8	$V1 \leq V2$

【0044】応用例1～58

実施例1～58で得られたチューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1～A58の10gを担体として、ナフタリンの10%四塩化炭素溶液中に浸漬後、四塩化炭素を気化させナフタリン2gを吸着したナフタリン（農薬）吸着無機微粒子A1～A58の徐放体A1～A58を調製した。該徐放体を40℃の恒温槽に入れ、ナフタリンの残存率を経時的に測定し、その徐放性を調べ、その結果を表8～10に示す。本発明のチューブ状合成無機微粒子が、徐放体担体として優れたものであることが明確となった。*

※

※【0045】応用比較例1～11

応用例1～58で、チューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1～A58を表6の粒子B1～B11に変更する以外は以下同様にして、ナフタリン吸着粒子B1～B11の徐放体を調製し、該徐放体についてナフタリン経時の徐放性を調べ、その結果を表11に示す。応用比較例1～11は、いずれも応用例に比べ、その徐放性は著しく不良であった。

【0046】

【表8】

	徐放体		ナフタリンの残存量			徐放性 評価
	担体粒子		1日後 %	15日後 %	30日後 %	
応用例 1	実施例 1	A 1	97	60	20	良好
応用例 2	実施例 2	A 2	97	58	18	良好
応用例 3	実施例 3	A 3	97	57	15	良好
応用例 4	実施例 4	A 4	97	58	19	良好
応用例 5	実施例 5	A 5	96	55	12	良好
応用例 6	実施例 6	A 6	96	52	12	良好
応用例 7	実施例 7	A 7	96	49	11	良好
応用例 8	実施例 8	A 8	95	45	10	良好
応用例 9	実施例 9	A 9	97	65	22	良好
応用例 10	実施例 10	A 10	95	44	10	良好
応用例 11	実施例 11	A 11	97	57	14	良好
応用例 12	実施例 12	A 12	97	51	8	良好
応用例 13	実施例 13	A 13	98	65	24	良好
応用例 14	実施例 14	A 14	97	51	14	良好
応用例 15	実施例 15	A 15	96	49	14	良好
応用例 16	実施例 16	A 16	97	45	17	良好
応用例 17	実施例 17	A 17	97	48	15	良好
応用例 18	実施例 18	A 18	97	45	12	良好
応用例 19	実施例 19	A 19	97	48	17	良好
応用例 20	実施例 20	A 20	97	49	17	良好

【0047】

* * 【表9】

	徐放体		ナフタリンの残存量			徐放性 評価
	担体粒子		1日後 %	15日後 %	30日後 %	
応用例21	実施例21	A21	95	41	10	良好
応用例22	実施例22	A22	96	45	12	良好
応用例23	実施例23	A23	96	41	10	良好
応用例24	実施例24	A24	96	40	10	良好
応用例25	実施例25	A25	97	45	19	良好
応用例26	実施例26	A26	97	41	15	良好
応用例27	実施例27	A27	96	42	16	良好
応用例28	実施例28	A28	97	43	14	良好
応用例29	実施例29	A29	97	48	15	良好
応用例30	実施例30	A30	95	45	11	良好
応用例31	実施例31	A31	97	47	16	良好
応用例32	実施例32	A32	96	45	14	良好
応用例33	実施例33	A33	97	48	17	良好
応用例34	実施例34	A34	97	44	12	良好
応用例35	実施例35	A35	97	47	16	良好
応用例36	実施例36	A36	97	45	15	良好
応用例37	実施例37	A37	97	44	17	良好
応用例38	実施例38	A38	97	41	15	良好
応用例39	実施例39	A39	97	42	14	良好
応用例40	実施例40	A40	98	59	24	良好

【0048】

* * 【表10】

	徐放体		ナフタリンの残存量			徐放性 評価
	担体粒子		1日後 %	15日後 %	30日後 %	
応用例41	実施例41	A41	97	48	17	良好
応用例42	実施例42	A42	95	41	11	良好
応用例43	実施例43	A43	96	40	14	良好
応用例44	実施例44	A44	98	57	20	良好
応用例45	実施例45	A45	96	41	12	良好
応用例46	実施例46	A46	97	47	15	良好
応用例47	実施例47	A47	96	40	12	良好
応用例48	実施例48	A48	96	39	15	良好
応用例49	実施例49	A49	96	42	14	良好
応用例50	実施例50	A50	95	45	10	良好
応用例51	実施例51	A51	97	42	15	良好
応用例52	実施例52	A52	97	45	12	良好
応用例53	実施例53	A53	97	47	14	良好
応用例54	実施例54	A54	97	48	15	良好
応用例55	実施例55	A55	97	49	12	良好
応用例56	実施例56	A56	97	42	19	良好
応用例57	実施例57	A57	97	41	11	良好
応用例58	実施例58	A58	97	40	10	良好

【0049】

* * 【表11】

	徐放体		ナフタリンの残存量			徐放性 評価
	担体粒子		1日後 %	15日後 %	30日後 %	
応用比較例 1	B1	B1	70	0	0	不良
応用比較例 2	B2	B2	51	0	0	不良
応用比較例 3	B3	B3	56	0	0	不良
応用比較例 4	B4	B4	82	20	0	普通
応用比較例 5	B5	B5	60	0	0	不良
応用比較例 6	B6	B6	75	0	0	不良
応用比較例 7	B7	B7	75	0	0	不良
応用比較例 8	B8	B8	90	0	0	不良
応用比較例 9	B9	B9	55	0	0	不良
応用比較例 10	B10	B10	57	0	0	不良
応用比較例 11	B11	B11	54	0	0	不良

【0050】 応用例59～116

実施例1～58で得られたチューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1～A58の10gを担体として、タンニン酸の40%の水溶液中を5g噴霧し吸着させ、タンニン酸2gを吸着させたタンニン酸吸着無機微粒子A1～A58の徐放体を調製した。この徐放体の脱臭力を※50

※試験するために、10%のアンモニア水150 を入れた洗気瓶（容量300ml）の一方から窒素ガスを500ml/分で流しながら、もう一方の流出口に該徐放体を詰めたカラムをとりつけ、そのカラムを通過するアンモニアをpH4の塩酸水溶液中に導き、該吸着剤が吸着の能力が低下してアンモニアを吸着しなくなるまでの吸

着時間をpHが10以上となるまでの時間を求めることにより、脱臭力の持続性を調べ、その結果を表12～14に示す。応用例59～116は良好な結果を示し、本発明のチューブ状合成無機微粒子が脱臭剤担体として優れたものであることが明確となった。

【0051】応用比較例12～22

応用例59～116で、チューブ状合成無機微粒子であ*

* 無機微粒子A1～A58を表6の粒子B1～B11に変更する以外は以下同様にして、タンニン酸吸着粒子B1～B11の徐放体を調製し、脱臭力の持続性を調べ、その結果を表15に示す。

【0052】

【表12】

	徐放体		pHが10以上 となるまでの 吸着時間(分)	吸着剤 評価
	担体粒子			
応用例59	実施例1	A1	25	良好
応用例60	実施例2	A2	24	良好
応用例61	実施例3	A3	25	良好
応用例62	実施例4	A4	24	良好
応用例63	実施例5	A5	23	良好
応用例64	実施例6	A6	24	良好
応用例65	実施例7	A7	21	良好
応用例66	実施例8	A8	20	良好
応用例67	実施例9	A9	25	良好
応用例68	実施例10	A10	20	良好
応用例69	実施例11	A11	24	良好
応用例70	実施例12	A12	24	良好
応用例71	実施例13	A13	25	良好
応用例72	実施例14	A14	23	良好
応用例73	実施例15	A15	23	良好
応用例74	実施例16	A16	25	良好
応用例75	実施例17	A17	23	良好
応用例76	実施例18	A18	25	良好
応用例77	実施例19	A19	24	良好
応用例78	実施例20	A20	23	良好
応用例79	実施例21	A21	24	良好

【0053】

※ ※【表13】

	徐放体		pHが10以上 となるまでの 吸着時間(分)	吸着剤 評価
	担体粒子			
応用例80	実施例22	A22	24	良好
応用例81	実施例23	A23	21	良好
応用例82	実施例24	A24	22	良好
応用例83	実施例25	A25	24	良好
応用例84	実施例26	A26	24	良好
応用例85	実施例27	A27	22	良好
応用例86	実施例28	A28	23	良好
応用例87	実施例29	A29	22	良好
応用例88	実施例30	A30	21	良好
応用例89	実施例31	A31	22	良好
応用例90	実施例32	A32	20	良好
応用例91	実施例33	A33	21	良好
応用例92	実施例34	A34	22	良好
応用例93	実施例35	A35	23	良好
応用例94	実施例36	A36	24	良好
応用例95	実施例37	A37	25	良好
応用例96	実施例38	A38	21	良好
応用例97	実施例39	A39	23	良好
応用例98	実施例40	A40	25	良好
応用例99	実施例41	A41	24	良好
応用例100	実施例42	A42	21	良好

【0054】

* * 【表14】

	徐放体		pHが10以上 となるまでの 吸着時間(分)	吸着剤 評価
	担体粒子			
応用例101	実施例43	A43	25	良好
応用例102	実施例44	A44	27	良好
応用例103	実施例45	A45	24	良好
応用例104	実施例46	A46	20	良好
応用例105	実施例47	A47	22	良好
応用例106	実施例48	A48	21	良好
応用例107	実施例49	A49	23	良好
応用例108	実施例50	A50	21	良好
応用例109	実施例51	A51	21	良好
応用例110	実施例52	A52	20	良好
応用例111	実施例53	A53	24	良好
応用例112	実施例54	A54	23	良好
応用例113	実施例55	A55	24	良好
応用例114	実施例56	A56	21	良好
応用例115	実施例57	A57	22	良好
応用例116	実施例58	A58	21	良好

【0055】

* * 【表15】

	徐放体		pHが10以上 となるまでの 吸着時間(分)	吸着剤 評価
	担体粒子			
応用比較例12	B1	B1	9	不良
応用比較例13	B2	B2	7	不良
応用比較例14	B3	B3	7	不良
応用比較例15	B4	B4	14	普通
応用比較例16	B5	B5	7	不良
応用比較例17	B6	B6	9	不良
応用比較例18	B7	B7	8	不良
応用比較例19	B8	B8	12	普通
応用比較例20	B9	B9	4	不良
応用比較例21	B10	B10	5	不良
応用比較例22	B11	B11	5	不良

【0056】応用例117～174

実施例1～58で得られたチューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1～A58の10gを担体として、10%の安定化させた過酸化塩素溶液を噴霧して、2gの過酸化塩素を吸着させた、過酸化塩素(抗菌、除菌、殺菌及び分解能力がある)吸着無機微粒子A1～A58の徐放体を調製した。該徐放体を常温放置して、経時的に残存率を測定し、その徐放性を調べ、その結果を表15～19に示す。応用例の117～174は、次に記す応用比較例21～30に対して良好であり、本発明のチュ※50

※-ブ状合成無機微粒子が徐放体担体、抗菌剤担体、除菌剤担体、殺菌剤担体及び過酸化塩素徐放体担体として優れたものであることが明確となった。

【0057】応用比較例23～33

応用例117～174で、チューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1～A58を表6の粒子B1～B11に変更する以外は以下同様にして、過酸化塩素吸着粒子B1～B11の徐放体を調製し、該徐放体について過酸化塩素吸着能及び経時の徐放性を調べ、その結果を表20に示す。

【0058】

* * 【表16】

	徐放体		過酸化塩素の残存量			過酸化 塩素徐 放性評 価
	担体粒子		1日後 %	30日後 %	90日後 %	
応用例117	実施例 1	A 1	98	54	15	良好
応用例118	実施例 2	A 2	98	60	12	良好
応用例119	実施例 3	A 3	98	58	14	良好
応用例120	実施例 4	A 4	98	51	16	良好
応用例121	実施例 5	A 5	98	50	14	良好
応用例122	実施例 6	A 6	98	56	12	良好
応用例123	実施例 7	A 7	98	57	12	良好
応用例124	実施例 8	A 8	98	55	12	良好
応用例125	実施例 9	A 9	98	51	11	良好
応用例126	実施例10	A10	98	52	13	良好
応用例127	実施例11	A11	98	51	14	良好
応用例128	実施例12	A12	90	30	5	良好
応用例129	実施例13	A13	98	60	12	良好
応用例130	実施例14	A14	98	51	13	良好
応用例131	実施例15	A15	98	50	12	良好
応用例132	実施例16	A16	98	51	12	良好
応用例133	実施例17	A17	95	40	10	良好
応用例134	実施例18	A18	90	31	8	良好
応用例135	実施例19	A19	98	48	12	良好
応用例136	実施例20	A20	98	51	11	良好

【0059】

※ ※ 【表17】

	徐放体		過酸化塩素の残存量			過酸化 塩素徐 放性評 価
	担体粒子		1日後 %	30日後 %	90日後 %	
応用例137	実施例21	A21	95	44	11	良好
応用例138	実施例22	A22	95	42	8	良好
応用例139	実施例23	A23	90	28	5	良好
応用例140	実施例24	A24	95	39	10	良好
応用例141	実施例25	A25	91	31	10	良好
応用例142	実施例26	A26	98	39	14	良好
応用例143	実施例27	A27	98	37	12	良好
応用例144	実施例28	A28	95	35	12	良好
応用例146	実施例30	A30	91	37	9	良好

【0060】

★ ★ 【表18】

	徐放体		過酸化塩素の残存量			徐放性 評価
	担体粒子		1日後 %	30日後 %	90日後 %	
応用例147	実施例31	A31	92	37	11	良好
応用例148	実施例32	A32	98	42	15	良好
応用例149	実施例33	A33	90	25	5	良好
応用例150	実施例34	A34	98	37	8	良好
応用例151	実施例35	A35	98	35	10	良好
応用例152	実施例36	A36	98	32	8	良好
応用例153	実施例37	A37	98	34	10	良好
応用例154	実施例38	A38	98	36	10	良好
応用例155	実施例39	A39	98	29	5	良好
応用例156	実施例40	A40	98	39	14	良好
応用例157	実施例41	A41	97	31	8	良好
応用例158	実施例42	A42	98	35	12	良好
応用例159	実施例43	A43	98	31	9	良好
応用例160	実施例44	A44	92	29	12	良好
応用例161	実施例45	A45	90	33	11	良好
応用例162	実施例46	A46	95	31	10	良好
応用例163	実施例47	A47	91	29	8	良好
応用例164	実施例48	A48	95	32	10	良好
応用例165	実施例49	A49	95	31	9	良好
応用例166	実施例50	A50	93	30	10	良好

【0061】

* * 【表19】

	徐放体		過酸化塩素の残存量			徐放性 評価
	担体粒子		1日後 %	30日後 %	90日後 %	
応用例167	実施例51	A51	91	29	9	良好
応用例168	実施例52	A52	90	28	9	良好
応用例169	実施例53	A53	91	29	9	良好
応用例170	実施例54	A54	98	50	15	良好
応用例171	実施例55	A55	98	45	13	良好
応用例172	実施例56	A56	98	54	14	良好
応用例173	実施例57	A57	98	51	13	良好
応用例174	実施例58	A58	94	25	3	良好

【0062】

※ ※ 【表20】

	徐放体		過酸化塩素の残存量			徐放性 評価
	担体粒子		1日後 %	30日後 %	90日後 %	
応用比較例23	B1	B1	71	0	0	不良
応用比較例24	B2	B2	40	0	0	不良
応用比較例25	B3	B3	61	0	0	不良
応用比較例26	B4	B4	78	0	0	不良
応用比較例27	B5	B5	41	0	0	不良
応用比較例28	B6	B6	42	0	0	不良
応用比較例29	B7	B7	63	0	0	不良
応用比較例30	B8	B8	41	0	0	不良
応用比較例31	B9	B9	53	0	0	不良
応用比較例32	B10	B10	50	0	0	不良
応用比較例33	B11	B11	48	0	0	不良

【0063】応用例175～232

実施例1～58で得られたチューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1～A58の10gを担体として、5%の塩酸アルキルポリアミノエチルグリシン水溶液2gを含浸させ、塩酸アルキルポリアミノエチルグリシン（防ばい剤）吸着無機微粒子A1～A58の徐放体を調製した。該徐放体を500mlのガラス容器に入れ、その上に濡紙を敷いた上に3cm角の食パン1片を置き、湿度60%の暗所に放置して、経時的に食パンに発生したかびの状態を観察し、その徐放性及び防ばい性を調べ、その結果を表21～23に示す。応用例の175～232は、次に記す応用比較例31～40に対して良好であ*30

*る。本発明のチューブ状合成無機微粒子が徐放体担体及び防ばい剤徐放体担体として優れたものであることが明確となった。

【0064】応用比較例34～44

応用例175～232で、チューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1～A58を表6の粒子B1～B11に変更する以外は以下同様にして、塩酸アルキルポリアミノエチルグリシン（防ばい剤）吸着粒子B1～B11の徐放体を調製し、該徐放体について、その徐放性及び防ばい性を調べ、その結果を表24に示す。

【0065】

【表21】

	徐放体		かびの発生の有無			徐放性 評価
	担体粒子		30日後	90日後	120 日後	
応用例175	実施例 1	A 1	無し	無し	無し	良好
応用例176	実施例 2	A 2	無し	無し	無し	良好
応用例177	実施例 3	A 3	無し	無し	無し	良好
応用例178	実施例 4	A 4	無し	無し	無し	良好
応用例179	実施例 5	A 5	無し	無し	無し	良好
応用例180	実施例 6	A 6	無し	無し	無し	良好
応用例181	実施例 7	A 7	無し	無し	無し	良好
応用例182	実施例 8	A 8	無し	無し	無し	良好
応用例183	実施例 9	A 9	無し	無し	無し	良好
応用例184	実施例10	A10	無し	無し	無し	良好
応用例185	実施例11	A11	無し	無し	無し	良好
応用例186	実施例12	A12	無し	無し	無し	良好
応用例187	実施例13	A13	無し	無し	無し	良好
応用例188	実施例14	A14	無し	無し	無し	良好
応用例189	実施例15	A15	無し	無し	無し	良好
応用例190	実施例16	A16	無し	無し	無し	良好
応用例191	実施例17	A17	無し	無し	無し	良好
応用例192	実施例18	A18	無し	無し	無し	良好
応用例193	実施例19	A19	無し	無し	無し	良好
応用例194	実施例20	A20	無し	無し	無し	良好
応用例195	実施例21	A21	無し	無し	無し	良好

【0066】

* * 【表22】

	徐放体		かびの発生の有無			徐放性 評価
	担体粒子		30日後	90日後	120 日後	
応用例196	実施例22	A22	無し	無し	無し	良好
応用例197	実施例23	A23	無し	無し	無し	良好
応用例198	実施例24	A24	無し	無し	無し	良好
応用例199	実施例25	A25	無し	無し	無し	良好
応用例200	実施例26	A26	無し	無し	無し	良好
応用例201	実施例27	A27	無し	無し	無し	良好
応用例202	実施例28	A28	無し	無し	無し	良好
応用例203	実施例29	A29	無し	無し	無し	良好
応用例204	実施例30	A30	無し	無し	無し	良好
応用例205	実施例31	A31	無し	無し	無し	良好
応用例206	実施例32	A32	無し	無し	無し	良好
応用例207	実施例33	A33	無し	無し	無し	良好
応用例208	実施例34	A34	無し	無し	無し	良好
応用例209	実施例35	A35	無し	無し	無し	良好
応用例210	実施例36	A36	無し	無し	無し	良好
応用例211	実施例37	A37	無し	無し	無し	良好
応用例212	実施例38	A38	無し	無し	無し	良好
応用例213	実施例39	A39	無し	無し	無し	良好
応用例214	実施例40	A40	無し	無し	無し	良好
応用例215	実施例41	A41	無し	無し	無し	良好
応用例216	実施例42	A42	無し	無し	無し	良好

【0067】

* * 【表23】

	徐放体		かびの発生の有無			徐放性 評価
	担体粒子		30日後	90日後	120 日後	
応用例 217	実施例 43	A43	無し	無し	無し	良好
応用例 218	実施例 44	A44	無し	無し	無し	良好
応用例 219	実施例 45	A45	無し	無し	無し	良好
応用例 220	実施例 46	A46	無し	無し	無し	良好
応用例 221	実施例 47	A47	無し	無し	無し	良好
応用例 222	実施例 48	A48	無し	無し	無し	良好
応用例 223	実施例 49	A49	無し	無し	無し	良好
応用例 224	実施例 50	A50	無し	無し	無し	良好
応用例 225	実施例 51	A51	無し	無し	無し	良好
応用例 226	実施例 52	A52	無し	無し	無し	良好
応用例 227	実施例 53	A53	無し	無し	無し	良好
応用例 228	実施例 54	A54	無し	無し	無し	良好
応用例 229	実施例 55	A55	無し	無し	無し	良好
応用例 230	実施例 56	A56	無し	無し	無し	良好
応用例 231	実施例 57	A57	無し	無し	無し	良好
応用例 232	実施例 58	A58	無し	無し	無し	良好

【0068】

* * 【表24】

	徐放体		かびの発生の有無			徐放性 評価
	担体粒子		30日後	90日後	120 日後	
応用比較例 35	B2	B2	有り	有り	有り	不良
応用比較例 36	B3	B3	有り	有り	有り	不良
応用比較例 37	B4	B4	無し	有り	有り	不良
応用比較例 38	B5	B5	無し	有り	有り	不良
応用比較例 39	B6	B6	無し	有り	有り	不良
応用比較例 40	B7	B7	無し	有り	有り	不良
応用比較例 41	B8	B8	無し	有り	有り	不良
応用比較例 42	B9	B9	有り	有り	有り	不良
応用比較例 43	B10	B10	有り	有り	有り	不良
応用比較例 44	B11	B11	有り	有り	有り	不良

【0069】 応用例233～238

実施例1、9、28、39、46及び56のチューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1、A9、A28、A38、A46及びA56をエチレングリコール中に超音波分散機で分散させて1%濃度の無機微粒子Aのエチレングリコール分散体を得た。ジメチルテレフタレート100重量部とエチレングリコール60重量部及び酢酸マグネシウム4水塩0.09重量部を反応容器に取り、加熱昇温するとともに発生するメタノールを留去してエステル交換反応を終了させた。その後、無機微粒子A1、A9、A28、A38、A46及びA56のエチレ※50

40※ングリコール分散体を無機微粒子Aの固形分として0.

3重量部添加、更に燐酸0.03重量部、3酸化アンチモン0.04重量部を加えて4時間重縮合反応を行い、無機微粒子A1、A9、A28、A38、A46及びA56を含有するポリエチレンテレフタレートA1、A9、A28、A38、A46及びA56を得た。ポリエチレンテレフタレートA1、A9、A28、A38、A46及びA56を常法にて乾燥後、290℃で溶融押し出し、無定形シートを得、シートの流れ方向（縦方向）に110℃で3.5倍、横方向に110℃で3.5倍延伸し、更に130℃で縦方向に1.08倍延伸し、22

0℃で3秒間熱処理を行い、ブロッキング防止剤として実施例の無機微粒子A1、A9、A28、A38、A46及びA56を含む厚さ15μmのポリエチレンテレフタレートフィルムA1、A9及びA56を得た。そのフィルム特性を表25に示す。表25の結果から、本発明のチューブ状合成無機微粒子がブロッキング防止剤及びプラスチック充填剤として優れたものであることが明確となった。

【0070】応用比較例45～52

*

* 応用例233～238で、チューブ状合成無機微粒子を表6の粒子B1、B3、B5、B8、B9、B10及びB11に変更する以外は以下同様にして、ブロッキング防止剤として粒子B1、B3、B5、B8、B9、B10及びB11の厚さ15μmのポリエチレンテレフタレートフィルムB1、B3、B5、B8、B9及びB10を得た。そのフィルム特性を表25に示す。

【0071】

【表25】

	使用粒子	フィルム	滑り性	耐摩耗性
応用例233	実施例 1	A1	良好	良好
応用例234	実施例 9	A9	良好	良好
応用例235	実施例28	A28	良好	良好
応用例236	実施例38	A38	良好	良好
応用例237	実施例46	A46	良好	良好
応用例238	実施例56	A56	良好	良好
応用比較例45	粒子B1	B1	不良	不良
応用比較例46	粒子B3	B3	不良	不良
応用比較例47	粒子B5	B5	やや良好	不良
応用比較例48	粒子B8	B8	不良	不良
応用比較例49	粒子B9	B9	不良	不良
応用比較例50	粒子B10	B10	やや良好	不良
応用比較例51	粒子B11	B11	不良	不良

【0072】滑り性 : 固定した直径6mmの硬質クロム性固定ピンにフィルムを巻き付け角135度で接触させ、53g (T2) の荷重をかけて速度1m/min、53gの荷重をかけてフィルムを走行させ反対の端の抵抗力 (T1、g)。

耐摩耗性 : 固定した直径6mmの硬質クロム性固定ピンにフィルムを巻き付け角135度で接触させ、速度10m/min、張力200gでフィルムを1000mにわたって走行させ、ピンに付着した摩耗白粉量を目視で評価した。

【0073】応用例239～245

実施例1、5、1と5の1:1混合、28、38、46及び56のチューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1、A5、A1とA5の1:1混合、A28、A38、A46及びA56の1gを水99g中に超音波分散機で分散し水分散体A1、A5、A1とA5の1:1混合、A28、A38、A46及びA56を100g調製した。ガラス製減圧ホルダーKGS-47 (東洋アドバンティック製、100メッシュステンレスサポートスクリーン、有効濾過面積9.6cm²) にNo. 2濾紙 (東※

※洋アドバンティック製) 1枚をセットして、水で湿らせた上に該水分散体A1、A5、A1とA5の1:1混合、A28、A38、A46及びA56の100gを3000mmHgの減圧下で濾過を行い、No. 2濾紙上に無機微粒子A1、A5、A1とA5の1:1混合、A28、A38、A46及びA56を1gプレコートした。これに0.5%濃度の0.3μmのラテックス球分散液100mlの濾過テストを行い、濾過液のラテックス球濃度を測定することにより粒子捕捉性能 (捕捉効率が高いほど良好であり、さらには100%に近いほど良好である) を測定し、その結果を表26に示す。表26の結果から本発明のチューブ状合成無機微粒子は濾過助剤として有用であることが明確となった。

【0074】応用比較例52～58

応用例239～245で、チューブ状合成無機微粒子を表6の粒子B1、B3、B5、B8、B9、B10及びB11に変更する以外は以下同様にして、濾過試験を行い、濾過助剤としての特性を表26に示す。

【0075】

【表26】

	使用粒子	濾過 助剤	0.3 μ m ラテックス 球濾過精度 %	濾過 助剤 評価
応用例239	実施例 1	A 1	99	良好
応用例240	実施例 5	A 5	95	良好
応用例241	実施例1+5 1:1 の割合	A 1+ A 5	99	良好
応用例242	実施例28	A 28	98	良好
応用例243	実施例38	A 38	98	良好
応用例244	実施例46	A 46	98	良好
応用例245	実施例56	A 56	98	良好
応用比較例52	粒子B 1	B 1	40.1	不良
応用比較例53	粒子B 3	B 3	25.2	不良
応用比較例54	粒子B 5	B 5	35.1	不良
応用比較例55	粒子B 8	B 8	48.4	不良
応用比較例56	粒子B 9	B 9	41.1	不良
応用比較例57	粒子B 10	B 10	50.5	不良
応用比較例58	粒子B 11	B 11	50.5	不良

【0076】応用例246～251

実施例1、5、28、38、46及び56のチューブ状合成無機微粒子である無機微粒子A1、A5、A28、A38、A46及びA56の10Kgを温水に分散させて温水懸濁液とし、該温水懸濁液にステアリン酸2Kgをドデシルベンゼンスルホン酸0.4Kgで乳化させて添加、攪拌、熟成、脱水、乾燥及び仕上げを行い、ステアリン酸処理無機微粒子A1、A5、A28、A38、A46及びA56とした。該ステアリン酸処理無機微粒子20重量部を加熱溶融状態のポリプロピレン80重量部に粉体として添加及び混練分散させて該ステアリン酸処理無機微粒子20%含有ポリプロピレンペレットを調製した。該ペレットより射出成形法でテストピースを作成し、通常部分の引張強度及びウェルド部分の引張強度を測定し、その結果を表27に示す。表27の結果から本発明のチューブ状合成無機微粒子を充填剤としてポリプロピレンに使用した場合は通常部分だけでなくウェルド*

*部分も高く、ポリプロピレン用充填剤として有用であることが明確となった。また、ポリプロピレン以外の熱可塑性のプラスチック用充填剤としても有用であると思われる。

【0077】応用比較例59～65

応用例246～251で、チューブ状合成無機微粒子を表6の粒子B1、B3、B5、B8、B9、B10及びB11に変更する以外は以下同様にして、該粒子20%含有ポリプロピレンペレットを作成し、該ペレットより射出成形法でテストピースを作成し、通常部分の引張強度及びウェルド部分の引張強度を測定し、その結果を表27に示す。比較応用例65のB11及び類似したタルクが従来使用されているが物性としては満足とは言えない。特にウェルド部での強度が低下する事が問題となっている。

【0078】

【表27】

61

62

	使用粒子	ポリプロ ピレンベ レット	通常部 引張強度 Kg/cm ²	ウエルド 部引張強 度 Kg/cm ²	ポリプロ ピレン配 合物性
応用例246	実施例 1	A 1	350	310	良好
応用例247	実施例 5	A 5	400	350	良好
応用例248	実施例28	A28	340	300	良好
応用例249	実施例38	A38	330	290	良好
応用例250	実施例46	A46	340	300	良好
応用例251	実施例56	A56	330	290	良好
応用比較例59	粒子B1	B1	240	160	不良
応用比較例60	粒子B3	B3	180	160	不良
応用比較例61	粒子B5	B5	230	150	不良
応用比較例62	粒子B8	B8	200	120	不良
応用比較例63	粒子B9	B9	210	130	不良
応用比較例64	粒子B10	B10	260	200	普通
応用比較例65	粒子B11	B11	270	150	不良

【0079】

【発明の効果】叙上のとおり、本発明のチューブ状合成
無機粒子は、触媒や医薬等の担体、吸着剤や徐放体、プ*

*ラスチック、ゴム、塗料、インキ、シーリング材、製紙
等における充填剤、繊維、フィルム等におけるブロッキ
ング防止剤等として有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B01D 53/86

ZAB

C01B 25/32

Z

C01F 11/18

H 9040-4G

M 9040-4G

11/22

9040-4G

11/46

A 9040-4G

B 9040-4G

11/48

9040-4G

// B01D 53/28

C02F 3/10

ZAB Z

C09K 3/00

L